

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Shingo OKAMURA, et al.

GAU:

SERIAL NO: NEW APPLICATION

EXAMINER:

FILED: HERewith

FOR: ORGANOZIRCONIUM COMPOSITE AND METHOD OF SYNTHESIZING THE SAME, RAW MATERIAL SOLUTION CONTAINING THE SAME, AND METHOD OF FORMING LEAD ZIRCONATE TITANATE THIN FILM

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS  
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. Date Filed
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

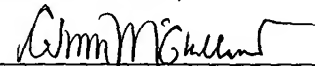
<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2002-230829	August 8, 2002
Japan	2002-230830	August 8, 2002
Japan	2002-340381	November 25, 2002

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)  
☐ are submitted herewith  
☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

C. Irvin McClelland  
Registration Number 21,124



22850

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 8月 8日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-230829

[ ST.10/C ]:

[ JP 2002-230829 ]

出 願 人

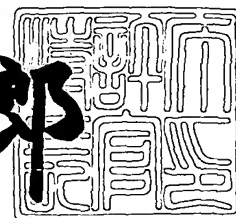
Applicant(s):

三菱マテリアル株式会社

2003年 6月16日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3046911

【書類名】 特許願

【整理番号】 P02MB049K

【提出日】 平成14年 8月 8日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C23C 16/18  
C23C 18/31

【請求項の数】 10

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県那珂郡那珂町向山 1 0 0 2 番地 1 4 三菱マテリアル株式会社 総合研究所 那珂研究センター内

    【氏名】 岡村 信吾

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県那珂郡那珂町向山 1 0 0 2 番地 1 4 三菱マテリアル株式会社 総合研究所 那珂研究センター内

    【氏名】 平社 英之

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県那珂郡那珂町向山 1 0 0 2 番地 1 4 三菱マテリアル株式会社 総合研究所 那珂研究センター内

    【氏名】 曾山 信幸

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県那珂郡那珂町向山 1 0 0 2 番地 1 4 三菱マテリアル株式会社 総合研究所 那珂研究センター内

    【氏名】 小木 勝実

【特許出願人】

    【識別番号】 000006264

    【氏名又は名称】 三菱マテリアル株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100085372

    【弁理士】

【氏名又は名称】 須田 正義

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003285

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ジルコニウムキレート錯体及びその合成方法並びにこれを含む溶液原料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 2 種類以上の  $\beta$  ジケトン化合物とジルコニウム化合物とを反応させて得られるジルコニウムキレート錯体。

【請求項 2】 2 種類の  $\beta$  ジケトン化合物とジルコニウム化合物とを反応させて得られるジルコニウムキレート錯体であって、

一方の  $\beta$  ジケトン化合物を A とし、他方の  $\beta$  ジケトン化合物を B とするとき、前記 2 種類の  $\beta$  ジケトン化合物の配合割合 (A/B) がモル比で 80/20 ~ 20/80 である請求項 1 記載の錯体。

【請求項 3】 2 種類以上又は 2 種類の  $\beta$  ジケトン化合物がそれぞれ 2,6-ジメチル-3,5-ヘプタンジオン、2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオン、アセチルアセトン、ヘキサフルオロアセチルアセトン、トリフルオロアセチルアセトン、トリメチルオクタンジオン及びジフェニルプロパンジオンからなる群より選ばれた化合物である請求項 1 又は 2 記載の錯体。

【請求項 4】 一方の  $\beta$  ジケトン化合物が 2,6-ジメチル-3,5-ヘプタンジオンであって、他方の  $\beta$  ジケトン化合物が 2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオンである請求項 1 ないし 3 いずれか記載の錯体。

【請求項 5】 ジルコニウムブトキシド、塩化ジルコニウム及び塩化酸化ジルコニウムからなる群より選ばれたジルコニウム化合物を溶媒に溶解した後、前記溶解液に対して 2 種類以上の  $\beta$  ジケトン化合物をそれぞれ含む混合液を加えて、前記混合液に含まれる有機溶媒の沸点を越える温度で加熱還流することを特徴とするジルコニウムキレート錯体の合成方法。

【請求項 6】 2 種類の  $\beta$  ジケトン化合物とジルコニウム化合物とを反応させて得られるジルコニウムキレート錯体の合成方法であって、

一方の  $\beta$  ジケトン化合物を A とし、他方の  $\beta$  ジケトン化合物を B とするとき、前記 2 種類の  $\beta$  ジケトン化合物の配合割合 (A/B) がモル比で 80/20 ~ 20/80 である請求項 5 記載の合成方法。

【請求項 7】 2 種類以上又は 2 種類の  $\beta$  ジケトン化合物がそれぞれ 2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオン、2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオン、アセチルアセトン、ヘキサフルオロアセチルアセトン、トリフルオロアセチルアセトン、トリメチルオクタンジオン及びジフェニルプロパンジオンからなる群より選ばれた化合物である請求項 5 又は 6 記載の合成方法。

【請求項 8】 一方の  $\beta$  ジケトン化合物が 2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオンであって、他方の  $\beta$  ジケトン化合物が 2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオンである請求項 5 ないし 7 いずれか記載の合成方法。

【請求項 9】 請求項 1 ないし 4 いずれか記載のジルコニウムキレート錯体又は請求項 5 ないし 8 いずれか記載の合成方法により得られるジルコニウムキレート錯体を有機溶媒に溶解したことを特徴とする溶液原料。

【請求項 10】 有機溶媒がテトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフラン、*n*-オクタン、イソオクタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ピリジン、ルチジン、酢酸ブチル及び酢酸アミルからなる群より選ばれた 1 種又は 2 種以上の溶媒である請求項 9 記載の溶液原料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、FeRAM (Ferroelectric Random Access Memory; 強誘電体メモリー) 等の誘電体メモリー、誘電体フィルター等に用いられる複合酸化物系誘電体薄膜を有機金属化学蒸着法 (Metal Organic Chemical Vapor Deposition、以下、MOCVD 法という。) により形成するための原料として好適なジルコニウムキレート錯体及びその合成方法並びに該錯体を含む溶液原料に関する。更に詳しくは、チタン酸ジルコン酸鉛 ( $Pb(Zr, Ti)O_3$ ; PZT) 薄膜形成用として好適なジルコニウムキレート錯体及びその合成方法並びに該錯体を含む溶液原料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

書換え可能メモリの主流である DRAM は、揮発性メモリであって、記憶保持

のために周期的に電流を流す必要があり、消費電力が大きいことが環境面から問題になっている。そこで、不揮発性で記憶を長期間保持でき、消費電力が少なく、DRAMと互換性のあるFeRAM等の強誘電体メモリが注目を集めている。強誘電体メモリは、上記の特徴に加えて、書込み電圧が低い、高速書込みが可能、書換え回数が多く、ビット書換え可能、ランダムアクセスが可能といった様々な利点もあるため、多くの研究が現在進められている。

強誘電体メモリは、DRAMの蓄積コンデンサ材料として強誘電体薄膜を用い、その分極ヒステリシス現象を利用して、この薄膜に記憶機能を持たせたものである。強誘電体薄膜材料には、自発分極が大きいPZT等の複合酸化物系材料が用いられる。

#### 【0003】

PZT誘電体薄膜を形成するために用いられる有機ジルコニウム化合物としては、テトラキス2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナートジルコニウム（以下、 $Zr(thd)_4$ という。）錯体が、有機鉛化合物としては、ビス2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナート鉛（以下、 $Pb(thd)_2$ という。）錯体が、有機チタン化合物としては、ジイソプロポキシビス2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナートチタン（以下、 $Ti(iPrO)_2(thd)_2$ という。）錯体がそれぞれ知られている。

#### 【0004】

このうち $Zr(thd)_4$ 錯体は、 $Pb(thd)_2$ 錯体、 $Ti(iPrO)_2(thd)_2$ 錯体よりもその分解温度が高いため、PZT誘電体薄膜を形成するときには、成膜温度が他の有機鉛化合物や有機チタン化合物の成膜温度からずれることが報告されている（Anthony C. Jonesら，Journal of the European Ceramic Society, 19 (1999) 1413-1434）。

そのため、 $Zr(thd)_4$ 錯体よりも低い分解温度を有するテトラターシャリーブトキシジルコニウム（以下、 $Zr(tBuO)_4$ という。）錯体をPZT薄膜原料として用いることも考えられる。しかし、この化合物は空気に対して極めて反応性が大きいため、その取扱いが非常に困難である。

#### 【0005】

そこで上記問題を解決する新規なMOCVD用有機ジルコニウム化合物として、ジイソプロポキシビス2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナートジルコニウム（以下、 $Zr(iPrO)_2(thd)_2$ という。）錯体、ジターシャリーブトキシビス2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナートジルコニウム（以下、 $Zr(tBuO)_2(thd)_2$ という。）錯体、 $Zr_2(iPrO)_6(thd)_2$ 錯体等が開示されている（PCT国際公開番号WO98/51837）。これらの新規有機ジルコニウム化合物は広い温度範囲で成膜が可能であるため、上記従来の有機ジルコニウム化合物よりも優れている。

一方、別の新規なMOCVD用有機ジルコニウム化合物として、イソプロポキシトリス2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナートジルコニウム（以下、 $Zr(iPrO)(thd)_3$ という。）錯体が提案されている（奥原ら、第47回応用物理学関係連合講演会予稿集(2000.3.) p540）。提案された有機ジルコニウム化合物は、単量体で蒸気圧が高く、溶媒によく溶ける性質を有する。

#### 【0006】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、PCT国際公開番号WO98/51837に示された有機ジルコニウム化合物は、MOCVD法によりPZT誘電体薄膜を形成するために有機鉛化合物と混合したときに、この有機鉛化合物と反応を起こし易く、気化して成膜室に導入する際に、十分に気化せず、多くの化合物が残渣として残ってしまう問題があった。

また奥原らが提案した有機ジルコニウム化合物は、この化合物自体が多くの気化残渣を発生し易く、更に、気化して成膜室に導入する際に、十分に気化せず、多くの化合物が残渣として残ってしまう問題があった。

#### 【0007】

本発明の目的は、従来の有機ジルコニウム化合物に比べて分解温度が低く、有機鉛化合物及び有機チタン化合物の各分解温度に近似した分解温度を有するジルコニウムキレート錯体及びその合成方法を提供することにある。

本発明の別の目的は、PZT薄膜の組成制御をよりの確に行えるジルコニウムキレート錯体を含む溶液原料を提供することにある。



## 【 0 0 0 8 】

## 【課題を解決するための手段】

請求項 1 に係る発明は、2 種類以上の  $\beta$  ジケトン化合物とジルコニウム化合物とを反応させて得られるジルコニウムキレート錯体である。

2 種類以上の  $\beta$  ジケトン化合物とジルコニウム化合物とを反応させて得られるジルコニウムキレート錯体は、従来の有機ジルコニウム化合物に比べて分解温度が低く、有機鉛化合物及び有機チタン化合物の各分解温度に近似した分解温度を有する。従って、この錯体を原料として MOCVD 法により成膜すると、PZT 薄膜の組成制御をよりの確に行うことができる。

## 【 0 0 0 9 】

請求項 2 に係る発明は、請求項 1 に係る発明であって、2 種類の  $\beta$  ジケトン化合物とジルコニウム化合物とを反応させて得られるジルコニウムキレート錯体の改良であり、その特徴ある構成は、一方の  $\beta$  ジケトン化合物を A とし、他方の  $\beta$  ジケトン化合物を B とするとき、2 種類の  $\beta$  ジケトン化合物の配合割合 (A/B) がモル比で 80/20 ~ 20/80 であるところにある。

請求項 3 に係る発明は、請求項 1 又は 2 に係る発明であって、2 種類以上又は 2 種類の  $\beta$  ジケトン化合物がそれぞれ 2,6-ジメチル-3,5-ヘプタンジオン (以下、Hdhd という。)、2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオン (以下、Hthd という。)、アセチルアセトン (以下、Hacac という。)、ヘキサフルオロアセチルアセトン (以下、Hhfac という。)、トリフルオロアセチルアセトン (以下、Htfac という。)、トリメチルオクタンジオン (以下、Htod という。) 及びジフェニルプロパンジオン (以下、Hdppd という。) からなる群より選ばれた化合物である錯体である。

請求項 4 に係る発明は、請求項 1 ないし 3 いずれかに係る発明であって、一方の  $\beta$  ジケトン化合物が Hdhd であって、他方の  $\beta$  ジケトン化合物が Hthd である錯体である。

## 【 0 0 1 0 】

請求項 5 に係る発明は、ジルコニウムブトキシド、塩化ジルコニウム及び塩化酸化ジルコニウムからなる群より選ばれたジルコニウム化合物を溶媒に溶解した

後、溶解液に対して2種類以上の $\beta$ ジケトン化合物をそれぞれ含む混合液を加えて、混合液に含まれる有機溶媒の沸点を越える温度で加熱還流することを特徴とするジルコニウムキレート錯体の合成方法である。

請求項6に係る発明は、請求項5に係る発明であって、2種類の $\beta$ ジケトン化合物とジルコニウム化合物とを反応させて得られるジルコニウムキレート錯体の合成方法の改良であり、その特徴ある構成は、一方の $\beta$ ジケトン化合物をAとし、他方の $\beta$ ジケトン化合物をBとすると、2種類の $\beta$ ジケトン化合物の配合割合(A/B)がモル比で80/20～20/80であるところにある。

請求項7に係る発明は、請求項5又は6に係る発明であって、2種類以上又は2種類の $\beta$ ジケトン化合物がそれぞれHdhd、Hthd、Hacac、Hhfac、Htfac、Htod及びHdppdからなる群より選ばれた化合物である合成方法である。

請求項8に係る発明は、請求項5ないし7いずれかに係る発明であって、一方の $\beta$ ジケトン化合物がHdhdであって、他方の $\beta$ ジケトン化合物がHthdである合成方法である。

請求項9に係る発明は、請求項1ないし4いずれか記載のジルコニウムキレート錯体又は請求項5ないし8いずれか記載の合成方法により得られるジルコニウムキレート錯体を有機溶媒に溶解したことを特徴とする溶液原料である。

請求項9に係る発明では、本発明のジルコニウムキレート錯体を有機溶媒に溶解した溶液原料は、PZT薄膜の組成制御をよりの確に行うことができる。

#### 【0011】

請求項10に係る発明は、請求項9に係る発明であって、有機溶媒がテトラヒドロフラン（以下、THFという。）、メチルテトラヒドロフラン（以下、Me-THFという。）、n-オクタン、イソオクタン、ヘキサン、シクロヘキサン（以下、CyHexという。）、ピリジン、ルチジン、酢酸ブチル及び酢酸アミルからなる群より選ばれた1種又は2種以上の溶媒である溶液原料である。

#### 【0012】

#### 【発明の実施の形態】

本発明のジルコニウムキレート錯体は、2種類以上の $\beta$ ジケトン化合物とジル

コニウム化合物とを反応させて得られる。金属ジルコニウムに 2 種類以上の  $\beta$  ジケトン化合物を配位させたことで、従来より一般的に使われている 1 種類のための  $\beta$  ジケトン化合物を配位させたジルコニウムキレート錯体、例えば  $Zr(thd)_4$  錯体よりも分解温度を低下させることができる。そのため、他の P Z T 薄膜に用いられている有機鉛化合物や有機チタン化合物の分解温度と近似した分解温度とすることができ、P Z T 薄膜の組成制御を容易にすることができる。

また、本発明のジルコニウムキレート錯体は、有機鉛化合物と混合しても配位子交換が起こらないので、有機鉛化合物と反応することがない。従って、MOCVD 法により成膜しても化合物が残渣として残ることがない。本発明のジルコニウムキレート錯体において配位される配位子は  $\beta$  ジケトン化合物のみである。 $\beta$  ジケトン化合物は 2 種類以上であり、その種類の上限は錯体金属の価数（配位子数）を越えない種類が選択される。2 種類の  $\beta$  ジケトン化合物が好ましい。

#### 【0013】

2 種類の  $\beta$  ジケトン化合物とジルコニウム化合物とを反応させて得られるジルコニウムキレート錯体の場合、一方の  $\beta$  ジケトン化合物を A とし、他方の  $\beta$  ジケトン化合物を B とするとき、2 種類の  $\beta$  ジケトン化合物の配合割合（A/B）をモル比で 80/20～20/80 の範囲内となるように配合する。2 種類以上又は 2 種類の  $\beta$  ジケトン化合物はそれぞれ Hdhd、Hthd、Hacac、Hhfac、Htfac、Htod 及び Hdppd からなる群より選ばれる。2 種類の  $\beta$  ジケトン化合物を配位させる場合は、一方の  $\beta$  ジケトン化合物を Hdhd とし、他方の  $\beta$  ジケトン化合物を Hthd とすることが好ましい。

#### 【0014】

次に、本発明のジルコニウムキレート錯体の合成方法を説明する。

先ずジルコニウムキレート錯体の出発原料を溶媒に溶解する。出発原料は溶媒に 15～30 重量%となるように溶解する。出発原料としてはジルコニウムブトキシド、塩化ジルコニウム及び塩化酸化ジルコニウムからなる群より選ばれたジルコニウム化合物がそれぞれ選択される。溶媒としては、トルエン、THF、ヘキサン、オクタン及びキシレンからなる群より選ばれた 1 種又は 2 種以上の有機化合物が挙げられる。

次いで、この溶解した溶液に 2 種類以上の  $\beta$  ジケトン化合物を含む混合液を加える。混合液に含まれる 2 種類以上の  $\beta$  ジケトン化合物は、合計が金属ジルコニウムの価数倍のモル量である 4 倍のモル量となるように添加する。2 種類の  $\beta$  ジケトン化合物とジルコニウム化合物とを反応させてジルコニウムキレート錯体を合成する場合は、一方の  $\beta$  ジケトン化合物を A とし、他方の  $\beta$  ジケトン化合物を B とするとき、2 種類の  $\beta$  ジケトン化合物の配合割合 (A/B) をモル比で 80/20 ~ 20/80 の範囲内となるように配合する。2 種類以上又は 2 種類の  $\beta$  ジケトン化合物は、それぞれ Hdhd、Hthd、Hacac、Hhfac、Htfac、Htod 及び Hdppd からなる群より選ばれる。2 種類の  $\beta$  ジケトン化合物を配位させる場合は、一方の  $\beta$  ジケトン化合物を Hdhd とし、他方の  $\beta$  ジケトン化合物を Hthd とすることが好ましい。

次に、2 種類以上の  $\beta$  ジケトン化合物を含む混合液を添加した混合溶液をこの溶液中に含まれる有機溶媒の沸点より高い温度で 2 ~ 5 時間、好ましくは 5 時間加熱して還流する。この加熱還流により残留水分や OH 基が共沸により除去されるとともに、濃縮されて合成物の結晶が得られる。この合成物の結晶は粗結晶であるため、有機溶媒を用いて再結晶した後、減圧下で溶媒を昇華させる精製を繰返し行うことにより、精製したジルコニウムキレート錯体の結晶が得られる。

#### 【0015】

このようにして得られた本発明のジルコニウムキレート錯体を有機溶媒に溶解した溶液原料は、PZT 薄膜の組成制御をよりの確に行うことができる。溶液原料に用いられる有機溶媒には、THF、Me-THF、n-オクタン、イソオクタン、ヘキサン、CyHex、ピリジン、ルチジン、酢酸ブチル及び酢酸アミルからなる群より選ばれた 1 種又は 2 種以上の溶媒が用いられる。

#### 【0016】

#### 【実施例】

次に本発明の実施例を比較例とともに詳しく説明する。

#### <実施例 1>

まず、ジルコニウム原料として  $Zr(nBuO)_4$  錯体を出発原料として用い、この出発原料を溶媒である THF に 15 ~ 25 重量%となるように溶解した。次

いで、 $\beta$ ジケトン化合物を含む混合液として、H d h d と H t h d の配合割合がモル比で 7 5 / 2 5 の割合で含む混合液、即ち  $Zr(nBuO)_4$  錯体に対して 3 倍モル量の H d h d と 1 倍モル量の H t h d を含む混合液を用意した。次に、溶解液に  $\beta$ ジケトン化合物を含む混合液をゆっくり滴下し、7 0 °C で 2 時間加熱還流して反応させた。反応液中の THF を減圧下で除去し、粗生成物を得た。次に、この粗生成物をヘキサン中で再結晶することにより、精製した結晶を得た。

得られた結晶の同定は元素分析により行った。元素分析の結果では、Z r 1 2 . 3 % (理論値 1 2 . 3 % )、C 6 1 . 6 % (理論値 6 1 . 7 % )、H 8 . 7 2 % (理論値 8 . 7 1 % ) であった。上記分析結果より得られた結晶は金属ジルコニウムに d h d と t h d が配位し、その配位割合がモル比 ( d h d / t h d ) で 7 5 / 2 5 である錯体、即ち  $Zr(dhd)_3(thd)$  の構造を有する錯体であると推察される。

#### 【 0 0 1 7 】

##### < 実施例 2 >

$\beta$ ジケトン化合物を含む混合液として、H d h d と H t h d の配合割合がモル比で 5 0 / 5 0 の割合で含む混合液、即ち  $Zr(nBuO)_4$  錯体に対して 2 倍モル量の H d h d と 2 倍モル量の H t h d を含む混合液を用いた以外は実施例 1 と同様にして合成を行い、精製した結晶を得た。

得られた結晶の同定は元素分析により行った。元素分析の結果では、Z r 1 1 . 8 % (理論値 1 1 . 9 % )、C 6 2 . 6 % (理論値 6 2 . 5 % )、H 8 . 9 2 % (理論値 8 . 9 2 % ) であった。上記分析結果より得られた結晶は金属ジルコニウムに d h d と t h d が配位し、その割合がモル比 ( d h d / t h d ) で 5 0 / 5 0 である錯体、即ち  $Zr(dhd)_2(thd)_2$  の構造を有する錯体であると推察される。

#### 【 0 0 1 8 】

##### < 実施例 3 >

$\beta$ ジケトン化合物を含む混合液として、H d h d と H t h d の配合割合がモル比で 2 5 / 7 5 の割合で含む混合液、即ち  $Zr(nBuO)_4$  錯体に対して 1 倍モル量の H d h d と 3 倍モル量の H t h d を含む混合液を用いた以外は実施例 1 と

同様にして合成を行い、精製した結晶を得た。

得られた結晶の同定は元素分析により行った。元素分析の結果では、Zr 11.6% (理論値 11.5%)、C 63.6% (理論値 63.4%)、H 9.12% (理論値 9.11%) であった。上記分析結果より得られた結晶は金属ジルコニウムに d h d と t h d が配位し、その割合がモル比 (d h d / t h d) で 25 / 75 である錯体、即ち  $Zr(d h d)(t h d)_3$  の構造を有する錯体であると推察される。

#### 【0019】

##### <比較例 1>

まず、ジルコニウム原料として  $Zr(nBuO)_4$  錯体を出発原料として用い、これを有機溶媒としてトルエンに 20～27 重量% となるように溶解した。次いで、この溶解液に  $Zr(nBuO)_4$  錯体に対して 4 倍モル量の H t h d を加え、110℃ で 2 時間加熱還流して反応させた。反応液中のトルエンを減圧下で除去し、粗生成物を得た。次に、この粗生成物をヘキサン中で再結晶することにより、精製した  $Zr(t h d)_4$  錯体の結晶を得た。

##### <比較例 2>

まず、ジルコニウム原料として  $Zr(tBuO)_4$  錯体を出発原料として用い、これを有機溶媒としてトルエンに 20～27 重量% となるように溶解した。次いで、この溶解液に  $Zr(tBuO)_4$  錯体に対して 2 倍モル量の H t h d を加え、110℃ で 4 時間加熱還流して反応させた。反応液中のトルエンを減圧下で除去し、粗生成物を得た。次に、この粗生成物をヘキサン中で再結晶することにより、精製した  $Zr(tBuO)_2(t h d)_2$  錯体の結晶を得た。

#### 【0020】

##### <比較例 3>

$Zr(tBuO)_4$  錯体を  $Zr(tAmylO)_4$  錯体とした以外は比較例 2 と同様にして合成を行い、 $Zr(tAmylO)_2(t h d)_2$  錯体を得た。

##### <比較例 4>

まず、ジルコニウム原料として  $Zr(iPrO)_4$  錯体を出発原料として用い、これを有機溶媒としてトルエンに 20～27 重量% となるように溶解した。次い

で、この溶解液に  $Zr(iPrO)_4$  錯体に対して等モル量の  $Ht h d$  を加え、 $110^{\circ}C$  で 4 時間加熱還流して反応させた。反応液中のトルエンを減圧下で除去し、粗生成物を得た。次に、この粗生成物をヘキサン中で再結晶することにより、精製した  $Zr_2(iPrO)_6(thd)_2$  錯体の結晶を得た。

【0021】

#### <比較例 5>

まず、ジルコニウム原料として  $Zr(iPrO)_4$  錯体を出発原料として用い、これを有機溶媒としてトルエンに 20～27 重量%となるように溶解した。次いで、この溶解液に  $Zr(iPrO)_4$  錯体に対して 3 倍モル量の  $Ht h d$  を加え、 $110^{\circ}C$  で 4 時間加熱還流して反応させた。反応液中のトルエンを減圧下で除去し、粗生成物を得た。次に、この粗生成物をヘキサン中で再結晶することにより、精製した  $Zr(iPrO)(thd)_3$  錯体の結晶を得た。

#### <比較例 6>

$Zr(iPrO)_4$  錯体を  $Zr(nBuO)_4$  錯体とした以外は比較例 4 と同様に合成を行い、 $Zr(nBuO)(thd)_3$  錯体を得た。

【0022】

#### <比較評価 1>

実施例 1～3 及び比較例 1 で得られたジルコニウムキレート錯体をそれぞれ用い、約  $3.99 kPa$  ( $30 Torr$ ) の圧力条件下で熱重量分析を行った。熱重量分析の結果を図 1 に示す。

図 1 の熱重量分析結果より明らかなように、比較例 1 の錯体に比べて実施例 1～3 の錯体はいずれも気化温度が低くなっていることが判る。

【0023】

#### <比較評価 2>

実施例 1～3 及び比較例 1 でそれぞれ得られたジルコニウムキレート錯体の熱分解温度を調べた。その結果を次の表 1 に示す。なお、表 1 中に P Z T 薄膜の有機鉛化合物材料である  $Pb(thd)_2$ 、有機チタン化合物材料である  $Ti(iPrO)_2(thd)_2$  の熱分解温度も併せて記す。

【0024】

【表 1】

	ジルコニウムキレート錯体	熱分解温度[℃]
実施例 1	$Zr(dhd)_3(thd)$	260
〃 2	$Zr(dhd)_2(thd)_2$	280
〃 3	$Zr(dhd)(thd)_3$	300
比較例 1	$Zr(thd)_4$	410
—	$Pb(thd)_2$	325
—	$Ti(iPrO)_2(thd)_2$	280

【0025】

表 1 より明らかなように、比較例 1 の錯体に比べて実施例 1 ～ 3 の錯体の熱分解温度は低く、PZT 誘電体薄膜の作製原料に用いられる有機鉛化合物及び有機チタン化合物の熱分解温度に近似していることが判る。

【0026】

#### ＜比較評価 3＞

先ず、実施例 1 ～ 3 及び比較例 2 ～ 5 のジルコニウムキレート錯体をアルゴン雰囲気下で 500℃まで加熱してその酸化残渣量をそれぞれ熱重量分析により測定した。次いで、実施例 1 ～ 3 及び比較例 2 ～ 5 のジルコニウムキレート錯体を  $Pb(thd)_2$  錯体とそれぞれアルゴン雰囲気下で混合した後、THF でそれぞれ溶解した。これらの溶液を 2 等分し、一方はアルゴン雰囲気の遮光下で 1 ヶ月間保存し、他方を同じ雰囲気下で 3 ヶ月間保存した。それぞれの保存期間終了後、減圧下で THF を除去した。ジルコニウムキレート錯体と  $Pb(thd)_2$  錯体を混合した混合物をアルゴン雰囲気下で 500℃まで加熱してその酸化残渣量を熱重量分析により測定した。有機溶媒に THF を用いたときの酸化残渣量を表 2 に示す。

【0027】



【表 2】

	ジルコニウムキレート錯体	気化残渣量[重量%]		
		P b ( t h d ) <sub>2</sub> 混合前	混合後の保存期間	
			1 ヶ月	3 ヶ月
実施例 1	Z r ( d h d ) <sub>3</sub> ( t h d )	0.9	1.1	1.0
" 2	Z r ( d h d ) <sub>2</sub> ( t h d ) <sub>2</sub>	0.8	1.0	0.8
" 3	Z r ( d h d ) ( t h d ) <sub>3</sub>	0.7	1.0	0.9
比較例 2	Z r ( t B u O ) <sub>2</sub> ( t h d ) <sub>2</sub>	7.5	13.4	16.2
" 3	Z r ( t A m y l O ) <sub>2</sub> ( t h d ) <sub>2</sub>	7.2	9.8	11.6
" 4	Z r <sub>2</sub> ( i P r O ) <sub>6</sub> ( t h d ) <sub>2</sub>	6.8	11.8	14.5
" 5	Z r ( i P r O ) ( t h d ) <sub>3</sub>	9.5	10.1	11.5

## 【 0 0 2 8 】

表 2 より明らかなように、P b ( t h d )<sub>2</sub>と混合する前のジルコニウムキレート錯体単独での熱重量分析の結果は、比較例 2～5 のジルコニウム錯体が 6. 8 ～ 9. 5 重量%の気化残渣を生じたのに対して、実施例 1～3 のジルコニウムキレート錯体は 0. 7 ～ 0. 9 重量%の僅かな気化残渣を生じただけであった。またジルコニウムキレート錯体と P b ( t h d )<sub>2</sub>を混合して 1 ヶ月間保存した場合、比較例 2～5 のジルコニウム錯体が 9. 8 ～ 13. 4 重量%の気化残渣を生じたのに対して、実施例 1～3 のジルコニウムキレート錯体は 1. 0 ～ 1. 1 重量%の僅かな気化残渣を生じただけであり、3 ヶ月間保存した場合は、比較例 2～5 のジルコニウム錯体が 11. 5 ～ 16. 2 重量%の気化残渣を生じたのに対して、実施例 1～3 のジルコニウム錯体は 0. 8 ～ 1. 0 重量%の僅かな気化残渣を生じただけであった。

## 【 0 0 2 9 】

## ＜比較評価 4＞

先ず、実施例 1～3 及び比較例 2～5 のジルコニウムキレート錯体をアルゴン雰囲気下で 500℃まで加熱してその気化残渣量をそれぞれ熱重量分析により測定した。次に、実施例 1～3 及び比較例 2～5 のジルコニウムキレート錯体を P b ( t h d )<sub>2</sub>錯体とそれぞれアルゴン雰囲気下で混合した後、C y H e x でそれ

ぞれ溶解した。これらの溶液を2等分し、一方はアルゴン雰囲気下の遮光下で1ヶ月間保存し、他方を同じ雰囲気下で3ヶ月間保存した。それぞれの保存期間終了後、減圧下でC y H e xを除去した。ジルコニウムキレート錯体とP b ( t h d )<sub>2</sub>錯体を混合した混合物をアルゴン雰囲気下で500℃まで加熱してその気化残渣量を熱重量分析により測定した。有機溶媒にC y H e xを用いたときの気化残渣量を表3に示す。

【0030】

【表3】

	ジルコニウムキレート錯体	気化残渣[重量%]		
		P b ( t h d ) <sub>2</sub> 混合前	混合後の保存期間	
			1ヶ月	3ヶ月
実施例1	Z r ( d h d ) <sub>3</sub> ( t h d )	0.9	1.0	1.0
" 2	Z r ( d h d ) <sub>2</sub> ( t h d ) <sub>2</sub>	0.8	0.8	0.9
" 3	Z r ( d h d ) ( t h d ) <sub>3</sub>	0.7	0.9	0.9
比較例2	Z r ( t B u O ) <sub>2</sub> ( t h d ) <sub>2</sub>	7.2	15.2	18.3
" 3	Z r ( t A m y l O ) <sub>2</sub> ( t h d ) <sub>2</sub>	7.9	10.8	12.9
" 4	Z r <sub>2</sub> ( i P r O ) <sub>6</sub> ( t h d ) <sub>2</sub>	7.4	12.3	15.4
" 5	Z r ( i P r O ) ( t h d ) <sub>3</sub>	9.3	13.2	13.8

【0031】

表3より明らかなように、P b ( t h d )<sub>2</sub>と混合する前のジルコニウムキレート錯体単独での熱重量分析の結果は、比較例2～5のジルコニウム錯体が7.2～9.3重量%の気化残渣を生じたのに対して、実施例1～3のジルコニウムキレート錯体は0.7～0.9重量%の僅かな気化残渣を生じただけであった。またジルコニウムキレート錯体とP b ( t h d )<sub>2</sub>を混合して1ヶ月間保存した場合、比較例2～5のジルコニウム錯体が10.8～15.2重量%の気化残渣を生じたのに対して、実施例1～3のジルコニウムキレート錯体は0.8～1.0重量%の僅かな気化残渣を生じただけであり、3ヶ月間保存した場合は、比較例2～5のジルコニウム錯体が12.9～18.3重量%の気化残渣を生じたのに対して、実施例1～3のジルコニウム錯体は0.9～1.0重量%の僅かな気化残

渣を生じただけであった。

【 0 0 3 2 】

< 比較評価 5 >

実施例 1 ～ 3 及び比較例 5, 6 のジルコニウムキレート錯体を用い、表 5 に示すような組合わせで他の金属キレート錯体と混合した後、有機溶媒に溶解して溶液原料を作製した。

作製した溶液原料を MOCVD 装置の気化器として市販されている気化器を用い、次の表 4 に示す条件で気化した。気化した結果を表 5 に示す。なお、表 5 中の残渣率は気化残渣を回収した後、次の式に基づいて計算により求めた。

$$\text{残渣率} = (\text{気化残渣重量} / \text{溶解前の化合物重量}) \times 100 (\%)$$

【 0 0 3 3 】

【表 4】

気化温度	気化圧力	原料流量	N <sub>2</sub> 流量	試験時間
250℃	4000 P a	0.2cc/分	200sccm	80時間

【 0 0 3 4 】

【表 5】

	Zrキレート錯体	Pbキレート錯体	Tiキレート錯体	有機溶媒	残渣率[%]
実施例1	Zr(dhd) <sub>3</sub> (thd)	Pb(thd) <sub>2</sub>	-	THF	0.1
	Zr(dhd) <sub>3</sub> (thd)	Pb(thd) <sub>2</sub>	Ti(iPrO) <sub>3</sub> (thd) <sub>2</sub>	THF	0.2
	Zr(dhd) <sub>3</sub> (thd)	Pb(thd) <sub>2</sub>	-	CyHex	0.1
	Zr(dhd) <sub>3</sub> (thd)	Pb(thd) <sub>2</sub>	Ti(iPrO) <sub>3</sub> (thd) <sub>2</sub>	CyHex	0.2
実施例2	Zr(dhd) <sub>2</sub> (thd) <sub>2</sub>	Pb(thd) <sub>2</sub>	-	THF	0.1
	Zr(dhd) <sub>2</sub> (thd) <sub>2</sub>	Pb(thd) <sub>2</sub>	Ti(iPrO) <sub>3</sub> (thd) <sub>2</sub>	THF	0.2
	Zr(dhd) <sub>2</sub> (thd) <sub>2</sub>	Pb(thd) <sub>2</sub>	-	CyHex	0.1
	Zr(dhd) <sub>2</sub> (thd) <sub>2</sub>	Pb(thd) <sub>2</sub>	Ti(iPrO) <sub>3</sub> (thd) <sub>2</sub>	CyHex	0.2
実施例3	Zr(dhd)(thd) <sub>3</sub>	Pb(thd) <sub>2</sub>	-	THF	0.1
	Zr(dhd)(thd) <sub>3</sub>	Pb(thd) <sub>2</sub>	Ti(iPrO) <sub>3</sub> (thd) <sub>2</sub>	THF	0.2
	Zr(dhd)(thd) <sub>3</sub>	Pb(thd) <sub>2</sub>	-	CyHex	0.1
	Zr(dhd)(thd) <sub>3</sub>	Pb(thd) <sub>2</sub>	Ti(iPrO) <sub>3</sub> (thd) <sub>2</sub>	CyHex	0.2
比較例5	Zr(iPrO)(thd) <sub>3</sub>	Pb(thd) <sub>2</sub>	-	THF	2.0
	Zr(iPrO)(thd) <sub>3</sub>	Pb(thd) <sub>2</sub>	Ti(iPrO) <sub>3</sub> (thd) <sub>2</sub>	THF	6.3
比較例6	Zr(nBuO)(thd) <sub>3</sub>	Pb(thd) <sub>2</sub>	Ti(iPrO) <sub>3</sub> (thd) <sub>2</sub>	THF	7.1

## 【0035】

表5より明らかなように、比較例5及び6のジルコニウムキレート錯体を用いた溶液原料の残渣率は2.0～7.1%と残渣率が大きく、安定して成膜を行うことができるとはいえない。これに対して、実施例1～3のジルコニウムキレート錯体を用いた溶液原料の残渣率は0.1～0.2%であった。この結果から本発明のジルコニウムキレート錯体を含む溶液原料を用いることにより、その残渣率を最小限に抑えることができ、安定して成膜を行うことができるため、PZT薄膜の組成制御をよりの確に行うことができる。

## 【0036】

## 【発明の効果】

以上述べたように、本発明の2種類以上のβジケトン化合物とジルコニウム化合物とを反応させて得られるジルコニウムキレート錯体は、従来の有機ジルコニウム化合物に比べて分解温度が低く、有機鉛化合物及び有機チタン化合物の各分

解温度に近似した分解温度を有する。従って、この錯体を原料としてMOCVD法により成膜すると、PZT薄膜の組成制御をよりの確に行うことができる。

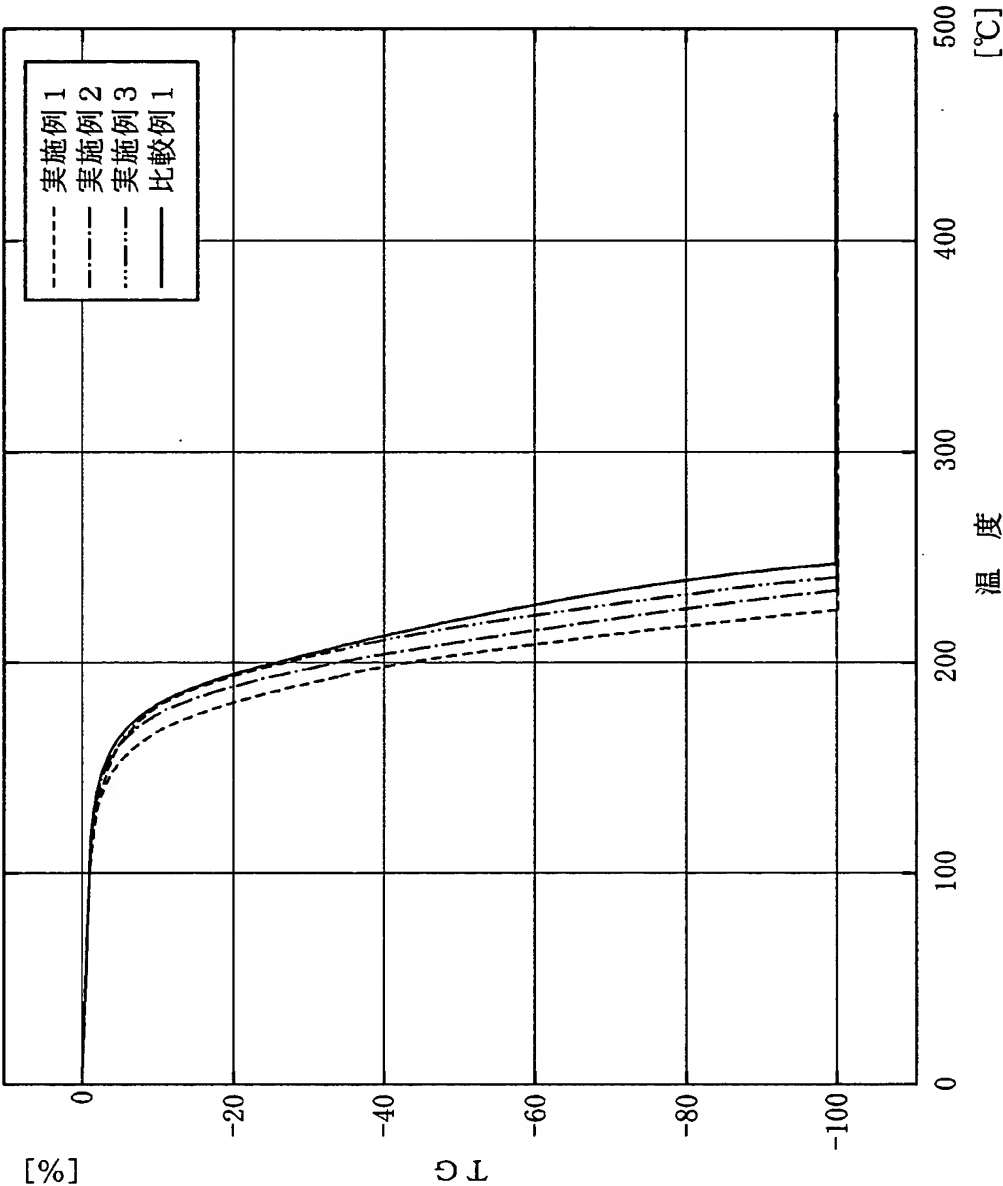
【図面の簡単な説明】

【図 1】

実施例 1 ～ 3 及び比較例 1 の熱重量分析によるTG曲線の結果を示す図。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来の有機ジルコニウム化合物に比べて分解温度が低く、有機鉛化合物及び有機チタン化合物の各分解温度に近似した分解温度を有するジルコニウムキレート錯体及びその合成方法を提供する。PZT薄膜の組成制御をよりの確に行えるジルコニウムキレート錯体を含む溶液原料を提供する。

【解決手段】 2種類以上の $\beta$ ジケトン化合物とジルコニウム化合物とを反応させて得られるジルコニウムキレート錯体であり、その合成方法は、ジルコニウムブトキシド、塩化ジルコニウム及び塩化酸化ジルコニウムからなる群より選ばれたジルコニウム化合物を溶媒に溶解した後、溶解液に対して2種類以上の $\beta$ ジケトン化合物をそれぞれ含む混合液を加えて、混合液に含まれる有機溶媒の沸点を越える温度で加熱還流することを特徴とする。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006264]

1. 変更年月日 1992年 4月10日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都千代田区大手町1丁目5番1号  
氏 名 三菱マテリアル株式会社